



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 379 684 A2**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(19) Anmeldenummer: 89122500.5

(61) Int. Cl.<sup>5</sup> **B29B 13/00, B29B 13/06, F26B 3/08, //B29K67:00**

(20) Anmeldetag: 06.12.89

(30) Priorität: 23.12.88 CH 4796/88

(31) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
01.08.90 Patentblatt 90/31

(32) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

(33) Anmelder: **BÜHLER AG**

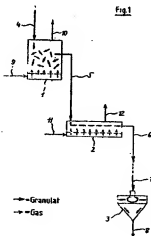
**CH-9240 Uzwil(CH)**

Anmelder: **Bühler GmbH**  
**Ernst-Amme-Strasse 19**  
**D-3300 Braunschweig(DE)**

(72) Erfinder: **Rüssemeyer, Hans**  
**Hagenkamp 1**  
**D-3301 Schwülper OT Walle(DE)**  
Erfinder: **Kerl, Manfred**  
**Fallersleberstrasse 50**  
**D-3300 Braunschweig(DE)**  
Erfinder: **Schmidt, Hans-Joachim**  
**Richard-Strauss-Weg 10**  
**D-3300 Braunschweig(DE)**  
Erfinder: **Häni, Beat**  
**Alpsteinstrasse 16**  
**CH-9524 Zuzwil(CH)**  
Erfinder: **Kägi, Werner**  
**Henauerstrasse 15**  
**CH-9244 Niederuzwil(CH)**

(64) Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Kristallisieren von Polyestermaterial.

(65) Polyestergranulate; insbesondere langsam kristallisierende, klebrige Copolyester werden in zwei hintereinandergeschalteten Wirbelbetten (1, 2) kristallisiert und in eine Prallvorrichtung (3) zum Nachzerkleinern der Kleinagglomerate geführt. Das erste Wirbelbett (1) ist eine sprudelnde Wirbelschicht mit Mischcharakteristik, und das zweite Wirbelbett (2) ein Fließbett mit Kolbenströmungscharakteristik. Das zweite Wirbelbett (2) gewährleistet eine genügende Behandlungsdauer, um die nach dem ersten Wirbelbett (1) verbleibenden amorphen Granulat Körner zu kristallisieren.



EP 0 379 684 A2

## Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Kristallisieren von Polyestermaterial

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren von Polyestermaterial, wie Granulat oder grobem Pulver, insbesondere von Copolyestergranulat auf der Basis von Polyäthylenterephthalat, sowie eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung.

Lineare, thermoplastische Polyester, in erster Linie Polyäthylenterephthalat, haben aufgrund ihrer guten physikalischen Eigenschaften eine grosse Bedeutung erlangt und viele Anwendungen gefunden. Der überwiegende Anteil wird zu textilen Fasern und Filamenten verarbeitet. Des weiteren werden Folien als Träger- oder Verpackungsmaterial und Spritzgussartikel daraus hergestellt. Ein wachsender Markt besteht im Einsatz von hochmolekularen Polyäthylenterephthalat für Flaschen oder Behälter in der Lebensmittelindustrie, vor allem für kohlenensäurehaltige Getränke.

Je nach Verwendungszweck sind besondere Eigenschaften des Polyestermaterials erforderlich. Gewisse Eigenschaften können bereits bei der Rezeptur des Polyesters durch Diol- und/oder Dicarbonsäure-Komponenten sowie Additive gezielt modifiziert werden. Andere Eigenschaften wie hohes Molekulargewicht (hohe Intrinsic-Viskosität) und hohe Reinheit (tiefer Acetaldehydgehalt für den Lebensmittelbereich) sind erst durch eine Nachbehandlung in fester Phase erreichbar. Vielfach werden Polyesterproduktion und Weiterverarbeitung zum Fertigartikel getrennt durchgeführt, so dass man als Zwischenstufe ein Granulat herstellt, welches wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit und der schnellen Abkühlung in amorpher Form anfällt. Beim Granulieren und der Lagerung nimmt das Granulat Feuchtigkeit auf. Da das jegliches an wesendes Wasser beim späteren Wiederaufschmelzen zu entsprechender Hydrolyse des Polyesters führt, muss das Granulat zuvor auf einen sehr tiefen Wassergehalt getrocknet werden. Bei Temperaturen von über 100°C haben die amorphen Polyestergranulate aber eine starke Tendenz, miteinander zu verkleben. Gleichzeitig setzt bei kristallisierenden Polyestern die Kristallisation ein, die jedoch wie bei allen Makromolekülen nur partiell ist (Endwert bei Polyäthylenterephthalat ca. 45% unter üblichen Bedingungen). Damit das Granulat in den nachfolgenden thermischen Behandlungsstufen (sei es nun Trocknung oder Festphasennachkondensation) nicht mehr klebt und rieselfähig bleibt, muss es gemäss Whitehead in "Industrial Engineering Chemistry, Process Design Development, Vol. 16, No. 3, 1977, 341-346" im Falle von Polyäthylenterephthalat eine Mindestdichte von 1,37 g/cm<sup>3</sup> (entsprechend einem Kristallisationsgrad von 31%) aufweisen. Von anderen Autoren, z.B. in DE-OS 2 140 265, werden etwas niedrigere Werte angegeben.

Die Schwierigkeit bei der Kristallisation besteht darin, während der kritischen Klebphase die Bildung von Agglomeraten und Anbackungen im Kristallisationsapparat zu verhindern. Für das Kleben sind Van-der-Waals'sche Kräfte verantwortlich, die an den Granulatgrenzen wirksam sind. Diese werden durch Kristallisation abgesättigt. Im ruhenden Zustand können im Verlaufe der Kristallisation an den Berührungstellen aber kristalline Bereiche (Sphärolithe) auch von einem Polymerteilchen zum anderen hinüberwachsen, was zu irreversiblen Verbindungen führen kann. Deshalb werden zur Verhinderung von Verklebungen die Granulatkörner bei vielen Kristallisationsverfahren in ständiger Bewegung gehalten, um die Berührungspunkte jeweils vor Ablauf der kritischen Kontaktzeit wieder aufzulösen, so dass die teilweisen überschreitenden Kristallwachstumsprozesse schon im Anfangsstadium unterbrochen werden, und sich keine permanenten Verklebungen ausbilden können. Zu diesen Verfahren gehört die Kristallisation im Taumelmischer. Sie ist aber apparativ und wegen der Chargenfahrweise auch in der Bedienung sehr aufwendig. Verbreitet ist die kontinuierliche Kristallisation in einer gerührten Schüttung.

Die entsprechenden Behälter weisen Rührorgane auf, welche das Granulat im wesentlichen quer zur Fliessrichtung bewegen. Solche Kristallisatoren sind sowohl als liegende Apparate (z.B. US-PS 4 223 128 und US-PS 4 161 578) als auch als vertikaler, oberer Teil von Schachtelreaktoren bekannt (z.B. DE-OS 32 13 025). Durch die Zwangsbewegung des Rührers können aber im Granulat unkontrolliert hohe mechanische Belastungen mit Abriebbildung oder Deformation im plastischen Zustand auftreten. Am Rührorgan selber kann Material anbacken, und bei Kontaktheizung über die Wand kommt noch das Problem der Übertemperatur in der Randzone dazu.

Ohne mechanische Einbauten arbeitet eine Wirbelschicht. Ein Wirbelbettapparat hat ein grösseres spezifisches Volumen und bedingt aus energetischen Gründen die Führung des Prozessgases (Luft) in einem Kreislauf. Der Hauptnachteil einer üblichen Wirbelschicht, z.B. nach der DE-OS 1 467 213, besteht bei kontinuierlichem Betrieb aber im breiten Verweilzeitspektrum, das eine Streuung des Kristallisationsgrades und der gleichzeitig stattfindenden Vortrocknung zur Folge hat. Wirbelbetten mit homogenerem Verweilzeitspektrum, z.B. nach der DE-AS 20 53 876 haben aber einen relativ kleinen Durchsatz, und einen tiefen thermischen Wirkungsgrad.

Als Konsequenz der obigen Nachteile wurden Kristallisationsverfahren entwickelt, die das Verkleben des

Granulates nicht mehr zu vermeiden suchen, sondern die Granulatsäule in einem Schachtabarat bewusst zusammenkleben lassen (DE-AS 25 58 730 und DE-OS 26 42 102). Dadurch erhält man eine einheitliche Verweilzeit und musste das Granulat während der Kristallisation nicht mechanisch beanspruchen. Durch schichtweises Abtragen von der Unterseite her, sollte der Agglomeratklotz wieder in ein rieselfähiges Granulat überführt werden. Wegen schwierig zu kontrollierender Temperaturführung (wegen der Exothermie der Kristallisation) mit nicht genau einstellbarer Verklebungsstärke konnte es aber zu derart starker Agglomeration kommen, dass die mechanische Abtragung nicht mehr möglich war. Im Normalbetrieb entstand durch die Agglomeratzerkleinerung störender Staub.

- In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Kristallisation wurde als Ersatz dafür auch schon vorgeschlagen, zur Unterbindung der Klebeineigung die Granulatoberfläche mit einem feinen Pulver zu bedecken. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dass der Polyester nachher eine zusätzliche Substanz enthält (nicht anwendbar für Flaschengranulat) oder das Additiv nach der Temperaturbehandlung wieder quantitativ entfernt werden muss (z.B. US-PS 4 130 551). Zudem ist eine Vorrichtung für die Pulverzugabe notwendig. Anwendbar wäre das Verfahren höchstens mit Titandioxid für schlecht kristallisierende Copolyester, die ohnehin mattiert würden (vgl. DE-OS 2 124 203).

- Ein verbessertes Kristallisationsverfahren ist in der CH-Patentschrift 665 473 beschrieben: verwendet wird eine sprudelnde Wirbelschicht, der durch eine besondere Konstruktion eine Kolbenströmung überlagert ist, so dass eine enge Verweilzeitverteilung resultiert und die mittlere Aufenthaltszeit kurz sein kann. Verfahren und Vorrichtung stellen für Polyäthylenterephthalat eine gute wirtschaftliche Lösung dar. Für sehr langsam kristallisierende und dadurch eine längere Klebphase aufweisende Copolyester ist allerdings dieser Apparat nicht geeignet, da sich trotz wirbelloser Bewegung Agglomerat-Klumpen bilden können.

- Speziell für die Flaschenherstellung wird heute oft nicht mehr reines Polyäthylenterephthalat eingesetzt, sondern das PET wird mit Co-Komponenten modifiziert. Als Co-Komponenten kommen beliebige Diöle oder Dicarbonsäuren (bzw. entsprechende Diester) in Frage, durch welche das Äthylenglykol und/oder die Terephthalsäure teilweise ersetzt werden. Für Flaschengranulat werden z.B. Cyclohexan-1,4-dimethylol oder Isophthalsäure im Bereich von 0-5 mol-% verwendet (bezogen auf Diol- bzw. Dicarbonsäuremengen). Copolymerer haben gegenüber dem Homopolymer einen erniedrigten Schmelzpunkt. Dies bringt bei der Flaschenherstellung den Vor teil mit sich, dass tiefere (um ca 5° C) Verarbeitungstemperaturen möglich sind, wodurch beim Spritzgießen der Vorformlinge die nochmalige Bildung von Acetaldehyd durch thermische Abbaureaktionen reduziert wird. Der zweite Vorteil der einkondensierten Co-Komponenten liegt in der Behinderung der Kristallisation, was glasklare (100% amorphe) Vorformlinge und Flaschen ergibt. (Bei reinem PET kommen trotz schneller Abkühlung gelegentlich leichte Trübungen vor). Letzterer Umstand bedeutet natürlich, dass das Copolyestergranulat bei der Kristallisation ein extrem klebriges Verhalten zeigt. Ein derartiges Material konnte mit den bisherigen Verfahren gemäss dem Stand der Technik nicht störungsfrei kristallisiert werden. Theoretisch könnte zwar auch sehr klebriges Granulat sogar ohne Bewegung und ohne Agglomeratbildung kristallisiert werden, wenn dafür gesorgt würde, dass kein Granulat-korn ein anderes berührt. Eine solche Einzelkornbehandlung würde aber riesige Apparate geringer Produktivität bedingen, so dass diese Möglichkeit aus wirtschaftlichen Gründen ausser Betracht fällt.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Kristallisation von zu starkem Kleben neigenden Polyestern in einem kontinuierlichen, kostengünstigen Prozess mit den entsprechenden Vorrichtungen zuverlässig, materialschonend und mit einheitlicher Endqualität durchzuführen. Unter Polyester sollen hierbei sämtliche aus Diol- und Dicarbonsäurekomponenten aufgebauten Polymere verstanden werden. Bei den Diolen sind dies vor allem Äthylenglykole wie Äthylen-, 1,3-Propylen- oder 1,4 Butylenglykol sowie Cycloalkandiole wie Cyclohexan-1,4-diol oder Cyclohexan-1,4-dimethylol. Bei den Dicarbonsäuren sind in erster Linie Terephthal- und Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäuren sowie Adipin-, Sebacinsäure etc. zu nennen. Selbstverständlich kommen auch Gemische davon sowie geringe Anteile multifunktionaler Alkohole und Carbonsäuren in Frage, sowie organische oder anorganische Zusätze bis etwa 20 Gewichtsprozent. Die wichtigsten Polyesterarten sind aber Polyäthylenterephthalat und die darauf basierenden Copolyester. Die Korngeometrie kann von grobem Pulver bis zu den verschiedenen Granulatformen reichen.

- Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester material durch zwei hintereinander geschaltete Wirbelbetten geführt wird, von denen das erste eine sprudelnde Wirbelschicht mit Mischcharakteristik, und das zweite ein Fließbett mit Kolbenströmungscharakteristik ist. Nach dem zweiten Wirbelbett können unabhängig und getrennt von der Kristallisation die verbliebenen Kleinagglomerate in einer Prallvorrichtung nachzerkleinert werden.

- Dass dieses Vorgehen eine störungsfreie Kristallisation von klebrigem Polyester ermöglicht und am Schluss ein agglomeratfreies Granulat einheitlichen Kristallinitätsgrades liefert, ist überraschend und war nicht vorherzusehen. Eine Verbreiterung der Verweilzeitverteilung, wie sie durch das Sprudelbett zustande kommt, wurde bisher für unvermeidbar mit einem homogenen Endprodukt gehalten. Zudem liessen sich

sehr klebrige Copolyester bis jetzt nur unter mechanischer Rührung (mit den oben beschriebenen Nachteilen) kristallisieren. Un erwartet ist auch die Tatsache, dass die Kohäsionskraft der unter den erfindungsgemässen Bedingungen entstandenen Kleinagglomerate so gering ist, dass diese mit mässigem Kraftaufwand im Anschluss an die Kristallisation in die Einzelkörner aufgelöst werden können, wohingegen bei den konventionellen Verfahren unmittelbar während der Klob- und Kristallisationsphase unter unkontrollierbaren Bedingungen eingegriffen werden muss, um irreversible Verklebungen zu verhindern.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens betreffen die Temperaturen der Granulate und des Behandlungsgases, den Gasdurchsatz und die Gasgeschwindigkeit in den Wirbelbetten, ferner Massverhältnisse der Wirbelbetten. Sie betreffen auch das Prallen zum Nachzerkleinern der Granulate.

Die Vorrichtung zum Ausüben des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass einem ersten Wirbelbett mit Mischcharakteristik ein zweites Wirbelbett mit Kolbenströmungscharakteristik nachgeschaltet ist. Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemässen Vorrichtung betreffen die Behälter der Wirbelbetten, ihre Massverhältnisse, ihre Austragsvorrichtungen sowie die Prallvorrichtung.

Die Erfindung betrifft ferner die Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens und der erfindungsgemässen Vorrichtung für die Behandlung von sehr langsam kristallisierenden Copolyestern.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines zeichnerisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 ein Fließschema des erfindungsgemässen Verfahrens und der Vorrichtung, um das Nachzerkleinern von Apparaten und die Granulatbewegung darzustellen,

Fig. 2 einen vertikalen Schnitt durch ein Ausführungsbeispiel des ersten Wirbelbettes der erfindungsgemässen Vorrichtung längs der Linie II-II nach Fig. 3

Fig. 3 einen Schnitt längs der Linie III-III nach Fig. 2,

Fig. 4 einen vertikalen Schnitt durch ein Ausführungsbeispiel des zweiten Wirbelbettes der erfindungsgemässen Vorrichtung längs der Linie IV-IV nach Fig. 5

Fig. 5 einen Grundriss des Wirbelbettes der Fig. 4,

Fig. 6 ein Diagramm, das den Agglomeratanteil in Funktion der mittleren Verweilzeit im ersten Wirbelbett zeigt.

Die Fig. 1 zeigt das Sprudelbett als erstes Wirbelbett 1, das Fließbett als zweites Wirbelbett 2 und die Prallvorrichtung 3. Der eintretende, amorphe Granulatstrom 4 wird im Sprudelbett 1 unter intensiver Bewegung und Mischung mit bereits vorhandenen, kristallinem Material aufgeheizt und vorkristallisiert. Als Fluidisierungsgas, welches gleichzeitig als Wärmeträgermedium wirkt, wird erhitzte Luft oder ein inertes Gas, z.B. Stickstoff, verwendet. Das Abgas 10 wird aus energetischen Gründen normalerweise in einem Kreislauf (mit Staubabscheidung) wieder an den Eintritt 9 geführt. Die Eintrittstemperatur des Gases wird so eingestellt, dass sich eine mittlere Granulattemperatur von 140-180 °C, vorzugsweise von ca. 160 °C ergibt. Die entsprechende Gas Eintrittstemperatur beträgt 150-190 °C, vorzugsweise 170-175 °C. Der spezifische Gasdurchsatz zur Ausbildung einer intensiv bewegten Sprudelschicht beträgt 3-30 m<sup>3</sup> pro kg Granulatdurchsatz (Normalkubikmeter bezogen auf 0 °C und 1 atm = 760 Torr), insbesondere 5-20 m<sup>3</sup>. Angestrebt wird eine Durchmischung wie in einem ideal gerührten Kessel. Die mittlere zu wählende Verweilzeit im Sprudelbett 1 hängt von der Klebetendenz des Materials ab und liegt zwischen ca. 5 Minuten für ein gutmütiges PET und ca. 60 Minuten oder mehr für einen klebrigen Copolyester (die mittlere Verweilzeit ist gleich dem Hold-up des Wirbelbettes dividiert durch den Granulatdurchsatz). Der aus dem Sprudelbett 1 austretende Granulatstrom 5 gelangt in das Fließbett 2, in welchem auch eine Fluidisierung stattfindet, aber nur so schwach, dass praktisch keine Vermischung vorkommt und sich das Material unter leichter Bewegung propfenströmungsartig verschiebt. Dadurch wird gewährleistet, dass auch die ungefähr 2-5%, typischerweise 3-4%, noch amorphen Granulatkörner (erkennbar an der Transparenz) des Stromes 5 eine Mindestverweilzeit von ca. 2-25 Minuten im Wirbelbett 2 haben, um den kristallinen Zustand (d.h. den teilkristallinen Endwert) zu erreichen. Die Temperatur des zugeführten, heissen Gases 11 liegt bei 0-20 °C, vorzugsweise ca. 10 °C, über derjenigen von Strom 9. Das Material erwärmt sich im Fließbett 2 nochmals um 10-30 °C, vorzugsweise auf ca. 180 °C. Der spezifische Gasdurchsatz beträgt 1,5-15 m<sup>3</sup> pro kg Granulatdurchsatz. Das Abgas 12 wird normalerweise auch in einem Kreislauf wieder zurückgeführt. Wegen des stufenförmigen Verlaufes von Erwärmung und Kristallisation und der Gewährleistung einer entsprechenden Minimalverweilzeit weist das Granulat des austretenden Stromes 6 trotz der starken Verbreiterung des Verweilzeitpektrums durch das Sprudelbett 1 einen derart einheitlichen Kristallinitätsgrad auf, wie er bisher nur mit Batchkristallisatoren oder kontinuierlichen Vorrichtungen mit sehr enger Verweilzeitverteilung erreichbar war. Gegenüber den herkömmlichen Vorrichtungen hat die Kombination von Sprudel- und Fließbett aber den erfindungsgemässen Vorteil, dass trotz Verzicht auf mechanische Rührer sogar extrem klebrige Copolyester unter stabilen stationären Bedingungen ohne Anbackungen gleichmässig kristallisiert

werden können und sich der Anteil und die Grösse der Agglomerate in solchen Grenzen halten, dass das Produkt 6 immer noch freiließend und rieselfähig ist. Letzterer Umstand erlaubt es, dass diese Agglomerate nicht direkt nach der Kristallisation zerkleinert werden müssen, sondern dass ohne Nachteile zuerst Trocknung oder Trocknung und Festphasen-Nachkondensation durchgeführt werden können, wie dies durch den punktierten Teil der Linie 6, 7 angedeutet ist.

- 5 Brückenbildung tritt bei der Kleinheit der Agglomerate (grösstenteils Paare von Granulatkörnern, Rest Dreier- und etwas Vierergrüppchen) nicht auf, und auf die Trocknungs- oder Nachkondensationsgeschwindigkeit wirken sich die erfindungsgemäss entstandenen Agglomerate nicht verlangsamend aus, da diese in der Regel nicht Fläche an Fläche kleben, sondern über eine Kante, so dass sich die Oberfläche praktisch nicht verkleinert. Letzteres ist auch der Grund für die relativ geringe mechanische Festigkeit der beschriebenen Agglomerate. Es zeigte sich übrigens, dass die Agglomerate fast ausschliesslich im Sprudelbett 1 entstehen und im Anteil und der Grössenverteilung im Fliessbett 2 keine signifikante Aenderung mehr erfahren. Da bei der Agglomeratzerkleinerung auch unter schonenden Bedingungen immer eine geringe Menge Bruchstücke und Staub entsteht, ist es bei einer Festphasennachkondensation von Vorteil, die Nachzerkleinerung (und allfällige Windsichtung) erst nachher zu machen, da Feinanteile schneller nachkondensieren (inhomogenes Endprodukt) und zudem noch eher zum Kleben neigen. Bei reiner Trocknung mit direkt nachfolgendem Extruder ist eine Nachzerkleinerung nicht notwendig, obwohl diese auch im heissen Zustand möglich wäre, da keine Extruder-Einzugsstörungen zu befürchten sind. Bei einer Festphasen-Nachkondensation ordnet man die Prallvorrichtung 3 vorteilhafterweise nach dem Granulatkühler an; in diesem Fall würde der in die Prallvorrichtung eintretende Strom 7 von den Agglomeraten her gesehen noch dem Strom 8 entsprechen, aber höheres Molekulargewicht und tiefere Temperatur aufweisen. Zum Auflösen der erfindungsgemäss entstandenen Kleinagglomerate genügen Aufprallgeschwindigkeiten in der Grössenordnung von 10-50 m/sec; vorzugsweise 20-35 m/sec. Das Auflösen der Agglomerate kann im Prinzip mit jeder Vorrichtung geschehen, in der diese Geschwindigkeiten auftreten (z.B. auch pneumatisch).
- 20 Vorteilhafter ist jedoch die Verwendung eines Wurfbrochers (Impactor), bei dem das agglomerathaltige Granulat von einem Rotor aus unter definierter Umfangsgeschwindigkeit auf Prallflächen (Prallplatten oder Prallring) geschleudert wird. Durch Drehzahlvariarung kann die die minimale Aufprallgeschwindigkeit exakt ermittelt werden, die notwendig ist, um sämtliche Agglomerate aufzubrechen, und somit ist es möglich, das Produkt schonend unter genau kontrollierten physikalischen Bedingungen in ein einwandfreies Einzelgranulat überzuführen (Endproduktstrom 8). Von Weiterverarbeiten wird als Qualitätsmerkmal ein Agglomeratanteil im Granulat von weniger als 0,1 Gewichts-Prozent gefordert. Dieser Wert ist mit der erfindungsgemässen Vorrichtung ohne Ausbleiben von Agglomeraten erreichbar, sofern nicht bereits im amorphen Ausgangsgranulat Agglomerate vorhanden sind, die meist stärker zusammengeschmolzen sind und sich mittels Aufprall nicht mehr trennen lassen.

- 35 Das in den Fig. 2, 3 dargestellte erste Wirbelbett, d.h. das Sprudelbett 1, weist einen Behälter 21 auf, der unten mit einem Lochboden 22 versehen ist, dem der Strom 9 des Behandlungsgases zugeführt wird. Das Abgas 10 entweicht oben und wird meistens im Rundlauf zurückgeführt.

- Der Granulatstrom 4 gelangt durch ein Fallrohr 23 in den Behälter 21. Der Strom 5 des behandelten Granulates tritt aus dem Behälter 21 durch einen Austragsspalt 25, deren oberer Rand 27 durch eine vertikal einstellbare Platte 28 gebildet ist, und deren unterer Rand 29 durch eine vertikal einstellbare Platte 30. Damit sind Höhenlage und Breite des Austragsspaltes 25 einstellbar, beziehungsweise regulierbar. Zwischen der durch den Auslass 31 des Fallrohrs 23 gebildete Zufuhrstelle und dem Austragsspalt 25 ist eine vertikale Trennwand 32 angeordnet, um zu vermeiden, dass Granulatkörner direkt von der Zufuhrstelle zum Austragsspalt 25 springen. Aus Strömungsgründen kann die Trennwand 32 ganz oder teilweise aus Lochblech bestehen.

- 45 Ungefähr auf der Höhe des Austragsspaltes 25 erweitert sich der Behälter 21 in einen Uebergangsteil 33, der zum Oberteil 34 führt. Damit vermindert sich die Geschwindigkeit des Behandlungsgases, so dass mitgerissene Körner in die Wirbelschicht zurückfallen.

- Der aktive Teil des Wirbelbettes im Behälter 21 hat eine Länge  $l_1$ , die in Richtung der horizontalen Komponente des Weges zwischen der Zufuhrstelle 31 und dem Austragsspalt 25 gemessen wird. Seine Höhe  $h_1$  ist gemessen zwischen dem Lochboden 22 und dem unteren Rand 29 des Austragsspaltes 25.

Um eine sichere und rasche Vermischung des Granulates im Wirbelbett zu gewährleisten wählt man den Koeffizienten  $K_1 = l_1/h_1$  von 0,5 bis 1,5. Die Breite  $b_1$  ist weniger kritisch, soll aber nicht zu klein gewählt werden.

- 55 Bei einer Versuchsanlage wurden  $l_1 = h_1 = 0,6m$  gewählt. Somit war  $K_1 = 1$ . Für einen anderen Versuch wurden  $l_1 = 0,6m$  und  $h_1 = 0,8m$  gewählt. Damit war der Koeffizient  $K_1 = 0,66$ . Dabei ist die Breite  $b_1 = 0,5m$ , d.h. zweimal grösser als im Beispiel der ersten Versuchsanlage. Bei noch grösseren Geräten wird  $l_1$  viel rascher steigen als  $h_1$ , sodass ein Koeffizient von ungefähr  $K_1 = 2$  erreicht werden wird.

Vorteilhaft ist eine Oberflächenbehandlung der mit dem Polyester material in Berührung kommenden Flächen des Behälters 21 um Ankleben zu vermeiden. Diese Wirkung erreicht man durch entweder eine PTFE-Polytetrafluoräthylen-Beschichtung oder ein Perstrahlen der Innenfläche. PTFE hat die niedrigste Oberflächenenergie aller Stoffe und so bleibt nichts haften. Beim Perstrahlen entsteht eine strukturierte Oberfläche mit vorstehenden Punkten und Kanten mit Bildung kleiner Krater, was die Kontaktfläche stark reduziert.

Das Wirbelbett 1 wird durch die Firmen Bühler/Bühler-Miag unter der Bezeichnung OTWK vertrieben werden.

Das in den Fig. 4, 5 dargestellte zweite Wirbelbett, d.h. das Fließbett 2 weist einen kanalförmigen Behälter 41 auf, der unten mit einem Lochboden 42 versehen ist, dem der Strom 11 des Behandlungsgases zugeführt wird. Das Abgas 12 entweicht oben und wird meistens im Rundlauf zurückgeführt.

Der Strom 11 des Behandlungsgases wird über eine durch einen Motor 45 und einen Riementrieb 46 angetriebene drehende Klappe 48 geleitet, die eine Gas pulsation erzeugt. Wie in der DE-PS 21 01 143 gezeigt kann die Klappe 48 mehrfach vorgesehen werden, damit verschiedene Teile des Lochbodens 42 mit zeitlich verschobenen Gas pulsationen beaufschlagt werden.

Der Granulatstrom 5 gelangt durch einen Einlauf 51 in den Behälter 41. Der Strom 6 des behandelten Granulates tritt aus dem Behälter 41 über ein Wehr 52 dessen oberer Rand 54 durch eine schräg einstellbare Platte 55 gebildet ist, die mittels eines Scharniers um die horizontale Achse 56 schwenkbar ist. Damit ist die Höhenlage des Wehres 52 einstellbar, beziehungsweise regulierbar.

Der aktive Teil des Wirbelbettes im Behälter 41 hat eine Länge  $l_2$ , die zwischen der am Einlauf 43 grenzenden Wand 58 und dem Wehr 45 gemessen wird. Die Höhe  $h_2$  wird gemessen zwischen dem Lochboden 42 und dem oberen Rand des Wehres 45.

Mit Vorteil wählt man den Koeffizienten  $K_2 = l_2/h_2$  von 2,5 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8. Für eine Industrielle Anlage kann man  $l_2 = 0,95\text{m}$  und  $h_2 = 0,2\text{m}$  wählen: Damit ist der Koeffizient  $K_2 = 4,75$  bei einer Breite  $b_2 = 0,3\text{m}$ .

Eine Ausführungsform des Wirbelbettes 2 wird seit Jahren durch die Firmen Bühler/Bühler-Miag unter der Bezeichnung OTW (Marke PULSBED) vertrieben.

Für die Kristallisation könnte man sich auch einen Komblapparat vorstellen, der sowohl ein Sprudel- als auch ein Fließbett enthält und eventuell mit nur einem Gaskreislauf auskommt.

Als Prallvorrichtung 3 eignet sich der Wurfbrecher Typ SBC der Firmen Bühler/Bühler-Miag.

#### Beispiel 1:

Als amorphes Ausgangsmaterial wurde ein kantiges Stranggranulat mit den Dimensionen ca.  $2 \times 2 \times 3\text{mm}$  verwendet. Von der Zusammensetzung her handelte es sich um einen Copolyester, bestehend aus Terephthalsäure und den beiden Diol-Komponenten Äthylenglykol und Cyclohexan-1,4-dimethylol im Molverhältnis 96,5:3,5. Die Intrinsic-Viskosität betrug 0,57 dl/g, gemessen in einem Lösungsmittelgemisch von Phenol und 1,1,2,2-Tetrachloräthan im Verhältnis von 60:40 Gewichtsprozent. Dieses Material zeigt bei der Kristallisation ein sehr klebriges Verhalten. Mit einem Durchsatz von  $60\text{kg/h}$  wurde es in einer Pilotanlage in einen Sprudelreaktor 1 einsodiert. Die mittlere Verweilzeit darin betrug 40 Minuten. Die heiße Zufuhr hatte eine Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  und eine Anströmgeschwindigkeit von  $3,1\text{m/s}$ . Diese Anströmgeschwindigkeit bezieht sich auf die ganze Fläche des Lochbodens 21, weil die Luft sich fast unmittelbar oberhalb dieses Lochbodens 21 auf dem ganzen horizontalen Querschnitt (Grundfläche) des Wirbelbettes 1 verteilt. Der spezifische Luftverbrauch betrug  $12,3\text{ m}^3\text{ pro kg Granulatdurchsatz}$ . Die mittlere Granulattemperatur betrug  $160^\circ\text{C}$ , mit welcher der Produktstrom in einen OTW (Marke PULSBED) als Wirbelbett 2 geleitet wurde. Dort wurde das Granulat mit Zufuhr von  $180^\circ\text{C}$  bei einer mittleren (pulsierenden) Auströmgeschwindigkeit von  $1,2\text{ m/s}$  während 15 Minuten behandelt. Das fertig kristallisierte Produkt wurde schliesslich bei einer Temperatur von ca.  $100^\circ\text{C}$  durch einen Wurfbrecher 3 strömen gelassen, wo die Agglomerate bei einer Rotorumfangsgeschwindigkeit von  $25\text{m/s}$  in ein einwandfreies Einzelgranulat zerfielen. Der ganze Prozess, insbesondere das Sprudelbett 1, liefen während der ganzen Testphase absolut stabil, ohne Störungen durch Anbackungen oder Verklumpungen. Die Kleinagglomerate waren im Prozess rein optisch kaum zu erkennen. Der Agglomeratanteil (aussortiert ohne Ausübung von Kraft) sowie ihre Grössenverteilung waren an den verschiedenen Punkten des Prozesses (vgl. Fig. 1) wie folgt (Tabelle 1):

Tabelle 1

Agglomerate	amorphes Ausgangsgranulat	nach Sprudelbett	nach Fließbett	vor Wurfbrecher	nach Wurfbrecher
(Anteile in Gewichts-%)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Totalanteil	4,3	51,4	49,3	38,5	3,2
davon Paare	100	68,5	64,9	83,1	100
" Dreier	-	21,3	24,0	13,2	-
Vierer u.mehr	-	10,2	11,1	3,7	-

- Man sieht, dass die Agglomerate im Sprudelbett 1 entstehen, diese sind aber so schwach, dass sie bereits auf dem Transport zum Wurfbrecher 3 teilweise zerfallen. Als Mass für den Kristallinitätsgrad wurde die Dichte gemessen. Für die Umrechnung gilt:

$$K = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

- K = gewichtsbezogener kristalliner Anteil  
 $\rho$  = gemessene mittlere Polymerdichte eines Granulatkorner  
 $\rho_a$  = Dichte von völlig amorphem Polymer  
 $\rho_c$  = Dichte von 100% kristallinem Polymer (theoretischer Wert, berechnet aus den Abmessungen einer kristallinen Elementarzelle).
- Für die Grenzwerte von PET (bei 20 °C) gilt gemäss J. Brandrup, E.H. Immergut: Polymer Handbook, 2nd Edition 1975, Wiley-Interscience:  
 $\rho = 1,335 \text{ g/cm}^3$   
 $\rho_c = 1,455 \text{ g/cm}^3$

- Um den momentanen Zustand einzufrieren, wurden die Proben für die Dichtemessung sofort in kaltem Wasser abgeschreckt. Nach dem Sprudelbett 1 war die Dichteverteilung noch erwartungsgemäss breit, d.h. sie reichte von 1,325 (ca. 3,5% noch "transparente, amorphe Granulat Körner) bis 1,365 (kristalliner Hauptanteil). Die Granulat Körner nach dem OTW-Wirbelbett 2 (Marke: PULSBED) wiesen jedoch eine überraschend enge Verteilung, ja praktisch einen einheitlichen Wert von  $1,365 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$  (Grenzen der Extremwerte an 100 repräsentativen Körnern) auf. Dieser Wert entspricht ca. 33% Kristallinitätsgrad, wenn man annehmen darf, dass  $\rho_a$  für den vorliegenden Copolyester ca. 1,325 beträgt.

- Allfällige Bedenken, das Granulat könnte wegen den teilweisen langen Verweilzeiten in der heissen Luft eventuell oxidativ geschädigt werden, wurden durch Farbvermessungen widerlegt: Im gebräuchlichen Farbmesssystem L\*a\*b\* lagen die b\*-Werte aller, auch nach mehreren Stunden genommenen Proben leicht im negativen Bereich (ca. -0,7), was bedeutet, dass anstelle eines auf Schädigung hinweisenden Gelbstiches (positive b\*-Werte) tendenziell eher eine leichter Bläutön vorlag.

#### Weitere Beispiele:

- In weiteren Versuchsvarianten wurde bei sonst gleichen Einstellungen der Einfluss der mittleren Verweilzeit im Sprudelbett 1 auf die Agglomeratbildung untersucht. Es ergab sich die in Fig. 6 dargestellte Abhängigkeit. Bei zu kurzer Verweilzeit entstanden so viele Agglomerate (über 60%), dass das Sprudelbett 1 keinen stabilen Zustand mehr erreichte und durch stärker werdende Verklebung "umkippte", was jeweils kurz vor dem Kollaps bereits an der enger werdenden Schwankungsbreite des Druckabfalls über das Sprudelbett 1 voraussehen war. Unterhalb der kritischen Grenze nimmt der Agglomeratanteil mit zunehmender Verweilzeit ab. Um das Sprudelbett 1 aber nicht grösser als nötig zu bauen, wird vorteilhafterweise eine nicht allzu weit von der kritischen Grenze entfernte Verweilzeit gewählt, wie dies im Beispiel 1 der Fall war. Zum Vergleich wurde auch noch ein normales PET (Homopolymer) eingesetzt, das erahnen lässt, um

wieviel klebriger der Copolyester war.

Im ersten Wirbelbett 1 wird mit Vorteil ein spezifischer Gasdurchsatz von 5-20m<sup>3</sup> insbesondere 12 m<sup>3</sup> pro kg Granulatdurchsatz gewählt. Die Anströmgeschwindigkeit beträgt 2-6 m/sec., vorzugsweise 2,5-3,5 m/sec, insbesondere 3m/sec.

- 5 Im zweiten Wirbelbett 2 wird mit Vorteil ein spezifischer Gasdurchsatz von 2-8m<sup>3</sup>, insbesondere 4m<sup>3</sup> pro kg Granulatdurchsatz gewählt. Die Anströmgeschwindigkeit beträgt 0,8-3m/sec., vorzugsweise 1-1,5 m/sec, insbesondere 1,2 m/sec.

## 10 Ansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Kristallisieren von Polyestermaterial, wie Granulat oder grobem Pulver,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass Polyestermaterial durch zwei hintereinandergeschaltete Wirbelbetten (1, 2) geführt wird, von denen das erste eine sprudelnde Wirbelschicht (1) mit Mischcharakteristik, und das zweite ein Fließbett (2) mit Kolbenströmungscharakteristik ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eines der folgenden Merkmale vorgesehen ist:
  - a) im ersten Wirbelbett (1) erreicht die Temperatur der Granulate 140° C bis 180° C, vorzugsweise 160° C, wobei die mittlere Verweilzeit 5-60 min. beträgt, eventuell über 60 min;
  - b) die Eintrittstemperatur des Behandlungsgases beträgt beim ersten Wirbelbett (1) 150° C bis 190° C, vorzugsweise 170° C bis 175° C;
  - c) im ersten Wirbelbett (1) beträgt der spezifische Gasdurchsatz 3-30 m<sup>3</sup> pro kg Granulatdurchsatz, vorzugsweise 5 bis 20 m<sup>3</sup>, insbesondere 12 m<sup>3</sup>, wobei die Anströmgeschwindigkeit 2-8 m/sec beträgt, vorzugsweise 2,5 bis 3,5 m/sec, insbesondere 3 m/sec;
  - d) im zweiten Wirbelbett (2) wird die Temperatur der Granulate um 10-30° C erhöht, vorzugsweise auf 180° C, wobei die mittlere Verweilzeit 2-25 min. beträgt, vorzugsweise 15 min;
  - e) die Eintrittstemperatur des Behandlungsgases beim zweiten Wirbelbett (2) 0-20° C beträgt und liegt vorzugsweise ca. 10° C über diejenige des Behandlungsgases im ersten Wirbelbett (1);
  - f) im zweiten Wirbelbett (2) beträgt der spezifische Gasdurchsatz 1,5-15 m<sup>3</sup> pro kg Granulatdurchsatz beträgt, vorzugsweise 2-8 m<sup>3</sup>, insbesondere 4 m<sup>3</sup>, wobei die Anströmgeschwindigkeit 0,8-3 m/sec, vorzugsweise 1-1,5 m/sec, insbesondere 1,2 m/sec;
  - g) der Anteil der noch amorphen Granulatkörner die vom ersten (1) zum zweiten Wirbelbett (2) übergehen, beträgt 2 bis 5%, vorzugsweise 3 bis 4%;
  - h) der Koeffizient K<sub>1</sub>, der durch das Verhältnis der Länge l<sub>1</sub> zur Höhe h<sub>1</sub> des ersten Wirbelbettes (1) gebildet wird, beträgt 0,5 bis 2, insbesondere 1;
  - i) der Koeffizient K<sub>2</sub>, der durch das Verhältnis der Länge l<sub>2</sub> zur Höhe h<sub>2</sub> des zweiten Wirbelbettes (2) gebildet wird, beträgt 2,5 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8, insbesondere 5;
  - j) das Verhältnis des Koeffizienten K<sub>2</sub> des zweiten Wirbelbettes (2) (K<sub>2</sub> = Länge l<sub>2</sub>/Höhe h<sub>2</sub>) zum Koeffizienten K<sub>1</sub> des ersten Wirbelbettes (1) (K<sub>1</sub> = Länge l<sub>1</sub>/Höhe h<sub>1</sub>), ist grösser als 2, insbesondere grösser als 3.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem zweiten Wirbelbett (2) das Polyestermaterial in einer Prallvorrichtung (3) zum Nachzerkleinern der Kleinagglomerate gepallt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Prallen direkt nach dem zweiten Wirbelbett (2) erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt nach dem zweiten Wirbelbett (2) und vor dem Prallen einer Nachtrocknung, bzw. einer Nachkondensation, bzw. einer Kühlung, z.B. in einem Schachttrockner, bzw. -Kühler, unterzogen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eines der folgenden Merkmale vorgesehen ist:
  - a) das Produkt wird vor dem Prallen gelagert;
  - b) das Prallen geschieht mit einer Aufprallgeschwindigkeit von 10 bis 50 m/sec, vorzugsweise 20 bis 35 m/sec, insbesondere 25m/sec;
  - c) das Produkt wird durch das Fördern in einer pneumatischen Förderleitung gepallt;
  - d) das Produkt durch Umlaufprall, z.B. in einem zentri fugalen Impactor (3) gepallt wird, wobei die Umfangsgeschwindigkeit ca. 25 m/sec, bei einem Rotordurchmesser von 0,4 m und einer Drehzahl von 1200 U/min. betragen kann.



7. Vorrichtung zum Ausüben des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass einem ersten Wirbelbett (1) mit Mischcharakteristik ein zweites Wirbelbett (2) mit Kolbenströmungscharakteristik nachgeschaltet ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eines der folgenden

Merkmale vorgesehen ist:

a) das erste Wirbelbett (1) weist einen Behälter (21) auf, dessen Austragsswehr (29) auf einer Höhe  $h_1$  liegt, die bei einer Länge  $l_1$  des Behälters (21) einen Koeffizienten  $K_1 = l_1/h_1$  von 0,5 bis 2 ergibt, insbesondere 1;

b) der Behälter (21) des ersten Wirbelbettes (1) erweitert sich oberhalb des Wehrs (29) (Teil 23), wobei die Durchgangsfläche für das Granulat als Austragsspalt (25) ausgebildet ist, und wobei der untere (29) und der obere Rand (27) dieses Austragsspaltes (25) durch vertikale bewegliche Platten (30, 28) gebildet sind, die eine Regulierung der Höhenlage und der Breite des Austragsspaltes (25) erlauben;

c) zwischen der Zufuhrstelle (31) für die Granulatkörner und dem Austragsspalt (25) des ersten Wirbelbettes (1) ist eine vertikale Trennwand (32) vorhanden, um zu vermeiden, dass Granulatkörner direkt von der Zufuhrstelle (31) zum Austragsspalt (25) springen;

d) eine Antikleb-Oberflächenbehandlung der mit dem Polyestermaterial in Berührung kommenden Flächen des Behälters (21) des ersten Wirbelbettes (1) ist vorgesehen, um ein Ankleben zu vermeiden, wobei z.B. ein Beschichten mit Polytetrafluoräthylen oder ein Perlstreuen in Frage kommen;

e) das zweite Wirbelbett (2) weist einen, vorzugsweise kanalförmigen, Behälter (41) auf, dessen Austragsswehr (52) auf einer Höhe ( $h_2$ ) liegt, die bei einer Länge  $l_2$  des Behälters einen Koeffizienten  $K_2 = l_2/h_2$  von 2,5 bis 10, ergibt, vorzugsweise 4 bis 8, insbesondere 5, wobei zweckmässige die Höhe ( $h_2$ ) des Austragsswehres (52) einstellbar ist

f) das Verhältnis des Koeffizienten  $K_2$  zum Koeffizienten  $K_1$  ist grösser als 2, insbesondere grösser als 3;

g) die Luftzufuhr (11) zu mindestens einem der Wirbelbetten (1 bzw. 2), vorzugsweise des zweiten (2), erfolgt über eine Gaspulsationseinrichtung (45-48), die insbesondere verschiedene Teile des Lochbodens (42) mit zeitlich verschobenen Gaspulsationen beaufschlagt;

h) ein kombinierter Apparat enthält die beiden Wirbelbetten (1, 2), gegebenenfalls übereinanderliegend, wobei der Sprudelschicht (1) das Fließbett (2) nachgeschaltet ist, und wobei eventuell ein einziger Gaskreislauf (11, 12, 9, 10) vorgesehen ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wirbelbett (2) mit Kolbenströmungscharakteristik eine Prallvorrichtung (3) unmittelbar oder nach Weiterbehandlungsapparaten bzw. einer Lagerung nachgeschaltet ist,

wobei die Prallvorrichtung (3) vorzugsweise entweder eine pneumatische Förderleitung und/oder einen Impactor mit einem Schleuderrotor aufweist, der die Körner gegen einen Ring oder gegen Prallplatten wirft, wobei die Prallplatten vorzugsweise um parallel zur Achse des Rotors liegenden Achsen einstellbar sind, um einen rechtwinkligen Aufprall zu ermöglichen.

10. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9 für die Behandlung von sehr langsam kristallisierenden, klebrigen Copolyestern.

Fig.1

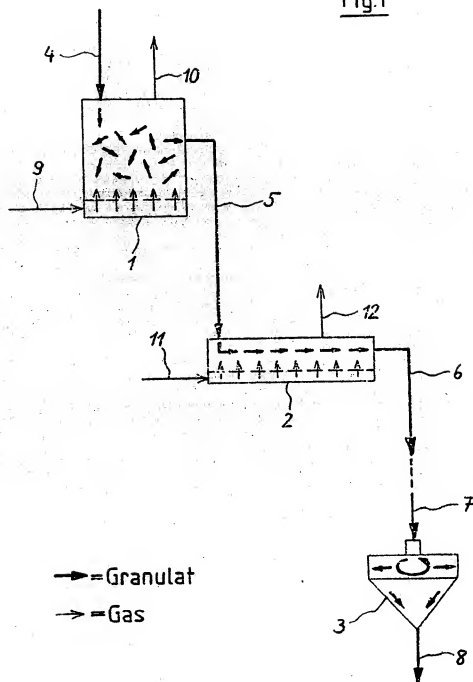


Fig. 2

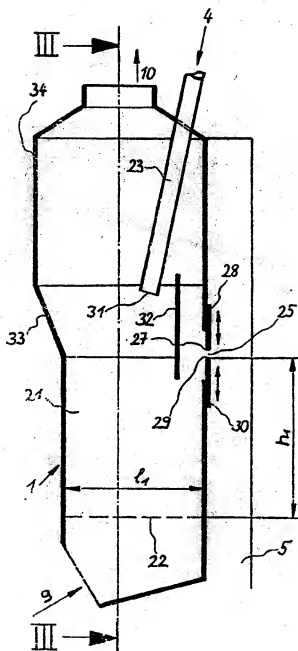


Fig. 3

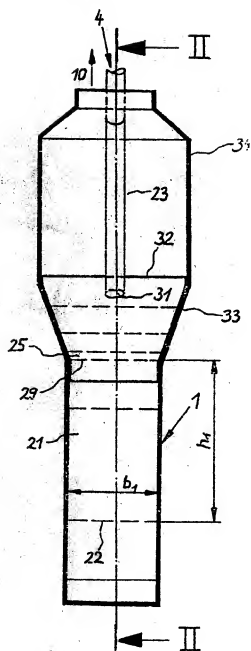




Fig. 6

